

US 5719 1154



**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C11D 3/386, 17/00, C12N 9/98</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 95/02031</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> <b>19. Januar 1995 (19.01.95)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> <b>PCT/EP94/02079</b> <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> <b>27. Juni 1994 (27.06.94)</b>  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> <b>P 43 22 229.3</b> <b>5. Juli 1993 (05.07.93)</b> <b>DE</b>  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> <b>HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN (DE/DE); D-40191 Düsseldorf (DE).</b>  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> <b>PAATZ, Kathleen (DE/DE); Haus-Endt-Strasse 116, D-40593 Düsseldorf (DE). RÄHSE, Wilfried (DE/DE); Bahlenstrasse 168, D-40598 Düsseldorf (DE). PICHLER, Werner (AT/AT); Rofanweg 10, A-6250 Kundl (AT). KÜHNE, Norbert (DE/DE); Dürerstrasse 63, D-42781 Haan (DE). UPADEK, Horst (DE/DE); Im Sandforst 26, D-40833 Ratingen (DE).</b>		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> <b>CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b>  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.  Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title: COATED ENZYME COMPOSITION FOR WASHING AND CLEANING PRODUCTS</b>		
<b>(54) Bezeichnung: UMHÜLLTE ENZYMZUBEREITUNG FÜR WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL</b>		
<b>(57) Abstract</b>		
<p>In order to obtain dust-free enzyme granulates, a coating system is required which counteracts the destruction of the surface of the granulate when uniformly applied on an enzyme-containing granulate, increases the storage stability of the enzyme by protectively coating the whole granulate, allows any existent natural coloration of the uncoated enzyme granulate to be masked and eliminates any disturbing odours of the uncoated granulate. For that purpose, an enzyme granulate is prepared which comprises enzyme and an inorganic and/or organic excipient, as well as a uniform outer pigment-containing coating layer made of a coating system which contains 30 to 50 % by weight finely powdered inorganic pigment, 45 to 60 % by weight of an alcohol solid at room temperature and with a fusion point in the 45 °C to 65 °C range, up to 15 % by weight of an emulsifier for the alcohol, up to 5 % by weight of a dispersing agent for the pigment and up to 3 % by weight water.</p>		
<b>(57) Zusammenfassung</b>		
<p>Für staubfreie Enzymgranulate war ein Umhüllungssystem zu entwickeln, das bei gleichmäßigem Auftrag auf ein enzymhaltiges Granulat der oberflächlichen Zerstörung des Granulats entgegenwirkt, die Lagerstabilität des Enzyms durch schützende Umhüllung des gesamten Granulats erhöht, die Überdeckung eventueller Eigenfärbung des nicht umhüllten Enzymgranulats erlaubt und eventuell störenden Geruch des nicht umhüllten Granulats beseitigt. Dies gelang im wesentlichen durch Bereitstellung eines Enzymgranulats, enthaltend Enzym und anorganisches und/oder organisches Trägermaterial und eine gleichmäßige äußere pigmenthaltige Umhüllungsschicht aus einem Umhüllungssystem, welches 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% feinteiliges anorganisches Pigment, 45 Gew.-% bis 60 Gew.-% eines bei Raumtemperatur festen Alkohols mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 45 °C bis 65 °C, bis zu 15 Gew.-% Emulgator für den Alkohol, bis zu 5 Gew.-% Dispergiermittel für das Pigment und bis zu 3 Gew.-% Wasser enthält.</p>		

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldan	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Umhüllte Enzymzubereitung für Wasch- und Reinigungsmittel"

Die Erfindung betrifft ein Enzymgranulat, ein Verfahren zu seiner Herstellung und die Verwendung des Granulats in festen Wasch- und Reinigungsmitteln.

Enzyme, insbesondere Proteasen, finden ausgedehnte Verwendung in Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmitteln. Üblicherweise kommen die Enzyme dabei nicht als Konzentrate, sondern in Mischungen mit einem Verdünnungs- und Trägermaterial zum Einsatz. Mischt man solche Enzymzubereitungen üblichen Waschmitteln bei, so kann beim Lagern ein erheblicher Abbau der Enzymaktivität eintreten, insbesondere wenn bleichaktive Verbindungen zugegen sind. Das Aufbringen der Enzyme auf Trägersalze unter gleichzeitiger Granulation gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DT 16 17 190 beziehungsweise durch Aufkleben mit nichtionischen Tensiden gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DT 16 17 118 oder wäßrigen Lösungen von Celluloseethern gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DT 17 87 568 führt nicht zu einer nennenswerten Verbesserung der Lagerstabilität, da sich die empfindlichen Enzyme in solchen Aufmischungen in der Regel auf der Oberfläche der Trägersubstanz befinden. Zwar kann die Lagerstabilität der Enzyme wesentlich erhöht werden, wenn man die Enzyme mit dem Trägermaterial umhüllt beziehungsweise in dieses einbettet und anschließend durch Extrudieren, Pressen und Marumerisieren in die gewünschte Partikelform überführt, wie zum Beispiel in der deutschen Patentschrift DE 16 17 232, der deutschen Offenlegungsschrift DT 20 32 768, und den deutschen Auslegeschriften DE 21 37 042 und DE 21 37 043 beschrieben. Derartige Enzymzubereitungen besitzen jedoch nur mangelhafte Löslichkeitseigenschaften. Die ungelösten Partikel können sich im Waschgut verfangen und dieses verunreinigen bzw. sie werden ungenutzt in das Abwasser überführt. Aus der deutschen Offenlegungsschrift DT 18 03 099 bekannte Einbettungsmittel, die aus einem Gemisch fester Säuren beziehungsweise saurer Salze und Carbonaten beziehungsweise Bicarbonaten bestehen und bei Wasserzusatz zerfallen, verbessern zwar das Lösungs-

...

- 2 -

vermögen, sind aber ihrerseits sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und erfordern daher zusätzliche Schutzmaßnahmen.

Aus der europäischen Patentschrift EP 168 526 sind Enzymgranulate bekannt, die in Wasser quellfähige Stärke, Zeolith und wasserlösliches Granulierungsmittel enthalten. In diesem Dokument wird ein Herstellungsverfahren für derartige Formulierungen vorgeschlagen, das im wesentlichen darin besteht, eine von unlöslichen Bestandteilen befreite Fermenterlösung aufzukonzentrieren, mit den genannten Zuschlagstoffen zu versetzen, das entstandene Gemisch zu granulieren und gegebenenfalls das Granulat mit filmbildenden Polymeren und Farbstoffen zu umhüllen. Das Verfahren mit dem dort vorgeschlagenen Zuschlagstoffgemisch wird vorteilhaft mit Fermentationslösungen durchgeführt, die auf einen relativ hohen Trockensubstanzgehalt, beispielsweise 55 Gew.-%, aufkonzentriert worden sind. Außerdem weisen die derart hergestellten Granulate eine so hohe Lösungs- beziehungsweise Zerfallsgeschwindigkeit unter Waschbedingungen auf, daß die Granulate teilweise schon bei der Lagerung relativ rasch zerfallen und die Enzyme deaktiviert werden.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 92/11347 sind Enzymgranulate zum Einsatz in körnigen Wasch- und Reinigungsmitteln bekannt, die 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% Enzym, 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% quellfähige Stärke, 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% wasserlösliches organisches Polymer als Granulierungsmittel, 10 Gew.-% bis 35 Gew.-% Getreidemehl und 3 Gew.-% bis 12 Gew.-% Wasser enthalten. Durch derartige Zuschlagstoffe wird die Enzymverarbeitung ohne größere Aktivitätsverluste möglich.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 93/07263 ist ein Enzyme enthaltendes Granulat bekannt, das aus einem wasserlöslichen oder -dispergierbaren Kern, der mit einem Vinylpolymer überzogen ist, besteht, auf dem sich eine Schicht aus Enzym und Vinylpolymer befindet, wobei das Granulat einen Außenüberzug aus Vinylpolymer aufweist. Der Außenüberzug kann auch Pigmente enthalten. Durch den Mehrschichtenaufbau ist ein derartiges Enzymgranulat jedoch relativ aufwendig in der Herstellung.

...

- 3 -

In der internationalen Patentanmeldung WO 93/07260 sind verschiedene Umhüllungsmaterialien für staubfreie Enzymgranulate, welche durch Aufsprühen einer Fermentationsbrühe auf ein hydratisierbares Trägermaterial erzeugt werden, genannt. Unter anderem werden als geeignet Fettsäureester, alkoxylierte Alkohole, Polyvinylalkohol, Polyethylenglykol, Zucker und Stärke aufgeführt. Jeglicher Hinweis auf das nun als besonders zweckmäßig gefundene und einfach zu verarbeitende Umhüllungssystem fehlt.

Die in den genannten Dokumenten eingesetzten Überzugsmassen für die äußerste Umhüllungsschicht werden normalerweise in Form einer wäßrigen Dispersion in einem Wirbelschichttrockner auf das Enzymgranulat aufgebracht. Dabei besteht die Gefahr der zumindest oberflächlichen Zerstörung der Granulate durch Staubabrieb in der Wirbelschicht, was zu einem erhöhtem Anteil an äußerst feinkörnigem Material im Enzymgranulat führt, welches für die Zumischung zu üblichen partikelförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln unbrauchbar ist, da es sich nicht homogen in der entstehenden Mischung verteilt. Daher ist man bestrebt, den Feinkornanteil im Enzymgranulat so gering wie möglich zu halten, um möglichst wenig durch Aussieben oder Windsichten entfernen zu müssen.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Umhüllungssystem zu entwickeln, das bei gleichmäßigem Auftrag auf ein enzymhaltiges Granulat der oberflächlichen Zerstörung des Granulats entgegenwirkt, die Lagerstabilität des Enzyms durch schützende Umhüllung des gesamten Granulats erhöht, die Überdeckung eventueller Eigenfärbung des nicht umhüllten Enzymgranulats erlaubt und eventuell störenden Geruch des nicht umhüllten Granulats, wahrscheinlich durch Verhinderung der Diffusion der Geruchsstoffe an die Enzymgranulatoberfläche, beseitigt.

Die Erfindung betrifft ein für die Einarbeitung in insbesondere teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel geeignetes Enzymgranulat, enthaltend Enzym und anorganisches und/oder organisches Trägermaterial und eine gleichmäßige äußere pigmenthaltige Umhüllungsschicht, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die äußere Umhüllungsschicht aus einem Umhüllungssystem besteht, welches 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% feinteiliges anorganisches Pigment, 45 Gew.-% bis 60 Gew.-% eines bei Raumtemperatur festen Alkohols

...

- 4 -

mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 45 °C bis 65 °C, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Emulgator für den Alkohol, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 3 Gew.-% Dispergiermittel für das Pigment und bis zu 3 Gew.-% Wasser enthält.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines für die Einarbeitung in partikelförmige Wasch- oder Reinigungsmittel geeigneten Enzymgranulates mit einer mittleren Korngröße von 0,8 mm bis 1,2 mm durch Extrudieren eines durch Vermischen einer gegebenenfalls zuvor durch Mikrofiltration von unlöslichen Bestandteilen befreiten, aufkonzentrierten Fermentationsbrühe mit anorganischem und/oder organischem Trägermaterial als Zuschlagstoff entstandenen Enzym-Vorgemischs, gegebenenfalls Sphäronisierung des Extrudats in einem Rondiergerät, Trocknung und Aufbringen einer äußeren Umhüllungsschicht, wobei man in einer Wirbelschicht aus Extrudat eine äußere Umhüllungsschicht eines Überzugssystems aus 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% feinteiligem anorganischem Pigment, 45 Gew.-% bis 60 Gew.-% Alkohol mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 45 °C bis 65 °C, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Emulgator für den Alkohol und bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 3 Gew.-% Dispergiermittel für das Pigment aufbringt.

Die Alkoholkomponente des Überzugssystems ist vorzugsweise ein primärer linearer Alkohol mit 14 bis 22 C-Atomen oder ein Gemisch aus diesen. Zu den genannten Alkoholen gehören insbesondere Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachidylalkohol, Behenylalkohol und ein- bis dreifach ungesättigte Alkohole entsprechender Kettenlänge, wobei wesentlich ist, daß die genannte Alkoholkomponente des Überzugssystems einen Schmelzpunkt im Bereich von 45 °C bis 65 °C, insbesondere von 50 °C bis 60 °C aufweist, worunter hier die Temperatur verstanden werden soll, bei der beim Erwärmen 100 % der Alkoholkomponente in flüssiger Form vorliegen. Bei Einsatz von Alkoholgemischen sind auch solche brauchbar, welche geringe Anteile, normalerweise unter 15 Gew.-% bezogen auf Alkoholgemisch, an bei Raumtemperatur flüssigen Anteilen enthalten, solange das gesamte Alkoholgemisch bei Raumtemperatur fest erscheint und einen Erstarrungspunkt im Bereich von 45 °C bis 65 °C, insbesondere von 50 °C bis 60 °C aufweist. Der Erstarrungspunkt ist die Temperatur, bei der beim Abkühlen auf eine Temperatur

...

- 5 -

oberhalb des Schmelzpunkts erwärmten Materials eine Verfestigung eintritt. Er kann mit Hilfe eines rotierenden Thermometers nach dem Verfahren der DIN ISO 2207 bestimmt werden.

Geeignete Emulgatoren für die Alkoholkomponente sind Substanzen, welche in der Lage sind, die Alkoholkomponente in Wasser zu emulgieren, so daß eine bei Temperaturen bis zu 95 °C versprühbare Mischung entsteht, und/oder welche es erlauben, das Umhüllungssystem in eine möglichst homogene, bei Temperaturen bis zu 120 °C versprühbare Schmelze zu überführen. Als Anhaltspunkt kann in diesem Zusammenhang dienen, daß Flüssigkeiten mit Viskositäten bis zu etwa 10 000 cPs bei den genannten Temperaturen in der Regel problemlos mittels dafür vorgesehener Vorrichtungen versprüht und auf Enzymgranulate aufgebracht werden können. Zu den Emulgatoren für die Alkoholkomponente des Überzugssystems gehören beispielsweise die Ethoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, wobei deren Umsetzungsprodukte mit durchschnittlich 25 bis 80, insbesondere 30 bis 45 Molequivalenten Ethylenoxid bevorzugt sind. Falls das Umhüllungssystem als wäßrige Dispersion auf das Enzymgranulat aufgebracht wird, sind unter den genannten Verbindungen solche mit Ethoxylierungsgraden von 25 bis 50, das heißt Umsetzungsprodukte mit 25 bis 50 Molequivalenten Ethylenoxid, bevorzugt. Alternativ oder zusätzlich zu den Alkoholethoxylaten können auch ethoxylierte Fettsäuren, wobei der Ethoxylierungsgrad vorzugsweise 3 bis 9 beträgt, ethoxylierte Fettsäureamide, wobei der Ethoxylierungsgrad vorzugsweise 4 bis 11 beträgt, und/oder Ethoxylierungsprodukte von Hydroxyfettsäureestern mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkoholteil des Esters, beispielsweise Ricinolsäureglycerid, wobei der Ethoxylierungsgrad vorzugsweise 5 bis 80 insbesondere 20 bis 40 beträgt, als Emulgatorkomponente im Überzugssystem eingesetzt werden. Die Fettsäurekomponente der genannten Substanzen besitzt vorzugsweise 12 bis 22 C-Atome. Gewünschtenfalls können die Ethoxygruppen in den genannten Emulgatoren zumindest teilweise durch Propoxygruppen ersetzt sein.

Zu den anorganischen Pigmenten, mit denen eventuelle störende Färbungen des Enzymgranulats überdeckt werden können, gehören beispielsweise Calciumcarbonat, Titandioxid, welches in Rutil- oder Anatase-Kristallmodifikation vorliegen kann, Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß (basisches Bleicar-

...

- 6 -

bonat), Bariumsulfat, Aluminiumhydroxid, Antimonoxid, Lithopone (Zinksulfid-Bariumsulfat), Kaolin, Kreide und/oder Glimmer. Diese liegen in so feinteiliger Form vor, daß sie in einer Schmelze der übrigen Bestandteile des Überzugssystems oder in Wasser dispergiert werden können. Üblicherweise liegt die mittlere Teilchengröße derartiger Pigmente im Bereich von 0,004 µm bis 50 µm. Insbesondere wenn das Pigment beziehungsweise das gesamte Überzugssystem in Form einer wäßrigen Dispersion eingesetzt werden soll, ist es bevorzugt, daß diese Dispersion Dispergiermittel für das Pigment enthält. Derartige Dispergiermittel können anorganisch, beispielsweise Aluminiumoxid oder Siliziumoxid, welche auch als Pigmente dienen können, oder organisch, beispielsweise Diethylenglykol oder Dipropylenglykol, sein. Der Einsatz mit Dispergiermitteln oberflächenmodifizierter Pigmente ist ebenfalls möglich. Vorzugsweise wird mit Al-, Si-, Zr- oder Polyol-Verbindungen oberflächenmodifiziertes Titandioxidpigment, insbesondere in Rutilform, wie es beispielsweise unter den Handelsnamen Kronos<sup>(R)</sup> 2132 (Fa. Kronos-Titan) oder Hombitan<sup>(R)</sup> R 522 (Sachtleben Chemie GmbH) vertrieben wird, eingesetzt. Brauchbar sind auch die Tiona<sup>(R)</sup> RLL-, AG- bzw. VC-Typen der Fa. Solvay sowie die Bayertitan<sup>(R)</sup> RD-, R-KB- und AZ-Typen der Fa. Bayer AG.

Als Enzyme kommen in erster Linie die aus Mikroorganismen, wie Bakterien oder Pilzen, gewonnenen Proteasen, Lipasen, Amylasen und/oder Cellulasen in Frage, wobei von Bacillus-Arten erzeugte Proteasen sowie ihre Gemische mit Amylasen bevorzugt sind. Sie werden in bekannter Weise durch Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen gewonnen, die zum Beispiel in den deutschen Offenlegungsschriften DE 19 40 488, DE 20 44 161, DE 22 01 803 und DE 21 21 397, den US-amerikanischen Patentschriften US 3 632 957 und US 4 264 738 sowie der europäischen Patentanmeldung EP 006 638 beschrieben sind. Besonders vorteilhaft kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Formulierung von sehr aktiven Proteasen, die beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung WO 91/2792 bekannt sind, angewendet werden, weil deren lagerstabile Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel oft Probleme bereitet und erfindungsgemäß die Entstehung unerwünschter Enzymstäube vermieden wird. Enzyme sind in den erfindungsgemäßen Granulaten vorzugsweise in Mengen von 4 Gew.-% bis 20 Gew.-% enthalten. Falls es sich bei dem erfindungsgemäßen Enzymgranulat um eine protea-

...



- 7 -

sehaltige Formulierung handelt, beträgt die Proteaseaktivität vorzugsweise 150 000 Proteaseeinheiten (PE, bestimmt nach der in Tenside 2 (1970), 125 beschriebenen Methode) bis 350 000 PE, insbesondere 160 000 PE bis 300 000 PE, pro Gramm Enzymgranulat.

Als Trägermaterialien für das Enzym sind im Prinzip alle organischen oder anorganischen pulverförmigen Substanzen brauchbar, welche die zu granulierenden Enzyme nicht oder nur tolerierbar wenig zerstören oder deaktivieren und unter Granulationsbedingungen stabil sind. Zu derartigen Substanzen gehören beispielsweise Stärke, Getreidemehl, Cellulosepulver, Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, Schichtsilikat, zum Beispiel Bentonit oder Smectit, und wasserlösliche anorganische oder organische Salze, zum Beispiel Alkalichlorid, Alkalisulfat, Alkalicarbonat oder Alkaliacetat, wobei Natrium oder Kalium die bevorzugten Alkalimetalle sind. Bevorzugt wird ein Trägermaterialgemisch aus in Wasser quellfähiger Stärke, Getreidemehl und gegebenenfalls Cellulosepulver sowie Alkalicarbonat eingesetzt.

Bei der in Wasser quellfähigen Stärke handelt es sich vorzugsweise um Maisstärke, Reisstärke, Kartoffelstärke oder Gemische aus diesen, wobei der Einsatz von Maisstärke besonders bevorzugt ist. Quellfähige Stärke ist in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten vorzugsweise in Mengen von 20 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 25 Gew.-% bis 45 Gew.-% enthalten. Dabei beträgt die Summe der Mengen der quellfähigen Stärke und des Mehls vorzugsweise nicht über 80 Gew.-%, insbesondere 32 Gew.-% bis 65 Gew.-%.

Bei dem Getreidemehl handelt es sich insbesondere um ein aus Weizen, Roggen, Gerste oder Hafer herstellbares Produkt oder um ein Gemisch dieser Mehle, wobei Vollkornmehle bevorzugt sind. Unter einem Vollkornmehl wird dabei ein nicht voll ausgemahlenes Mehl verstanden, das aus ganzen, ungeschälten Körnern hergestellt worden ist oder zumindest überwiegend aus einem derartigen Produkt besteht, wobei der Rest aus voll ausgemahlenem Mehl beziehungsweise Stärke besteht. Vorzugsweise werden handelsübliche Weizenmehl-Qualitäten, wie Type 450 oder Type 550, eingesetzt. Auch die Verwendung von Mehlprodukten der zu vorgenannten quellfähigen Stärken führenden Getreidearten ist möglich, wenn darauf geachtet wird, daß die

...

- 8 -

Mehle aus den ganzen Körnern hergestellt worden sind. Durch die Mehlskomponente des Zuschlagstoffgemisches wird bekanntermaßen eine wesentliche Geruchsreduzierung der Enzymzubereitung erreicht, welche die Geruchsverminderung durch die Einarbeitung gleicher Mengen entsprechender Stärkearten bei weitem übertrifft. Derartiges Getreidemehl ist in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten vorzugsweise in Mengen von 10 Gew.-% bis 35 Gew.-%, insbesondere von 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten.

Die erfindungsgemäßen Enzymgranulate enthalten als weitere Komponente des Trägermaterials vorzugsweise 1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Granulat, eines Granulierhilfsmittelsystems, das Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1 und Polyethylenglykol und/oder Alkylpolyethoxylat enthält. In diesem Granulierhilfsmittelsystem sind vorzugsweise, jeweils bezogen auf fertiges Enzymgranulat, 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1 und bis zu 3 Gew.-% Polyethylenglykol und/oder Alkylpolyethoxylat enthalten, wobei besonders bevorzugt ist, wenn mindestens 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,8 Gew.-% bis 2 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse unter 1000 und/oder Alkylpolyethoxylat mit mindestens 30 Ethoxygruppen vorhanden ist, falls mehr als 2 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose enthalten ist. Höher substituierte Carboxymethylcellulose, mit Substitutionsgraden bis zu 3, ist in dem Granulierhilfsmittelsystem vorzugsweise nicht enthalten.

Gegebenenfalls können als zusätzliche Bestandteile des Granulierhilfsmittelsystems auch weitere Cellulose- oder Stärkeether, wie Carboxymethylstärke, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose sowie entsprechende Cellulosemischether, Gelatine, Casein, Traganth, Maltodextrose, Saccharose, Invertzucker, Glukosesirup oder andere in Wasser lösliche beziehungsweise gut dispergierbare Oligomere oder Polymere natürlichen oder synthetischen Ursprungs verwendet werden. Brauchbare synthetische wasserlösliche Polymere sind Polyacrylate, Polymethacrylate, Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure oder vinylgruppenhaltige Verbindungen, ferner Polyvinylalkohol, teilverseiftes Polyvinylacetat und Polyvinylpyrrolidon. Soweit es sich bei den vorgenannten Verbindungen um solche mit freien Carboxylgruppen handelt, liegen sie normalerweise in Form

...

- 9 -

ihrer Alkalisalze, insbesondere ihrer Natriumsalze vor. Derartige zusätzliche Granulierhilfsmittel können in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Höhermolekulare Polyethylenglykole, das heißt solche mit einem mittleren Molekulargewicht über 1000, sind zwar als synthetische wasserlösliche Polymere mit staubbindender Wirkung brauchbar, doch bewirken gerade die höhermolekularen Polyethylenglykole eine unerwünschte Erhöhung der benötigten Granulatauflösezeit, so daß diese Substanzen in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten vorzugsweise völlig fehlen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Enzymgranulate geht man vorzugsweise von Fermentbrühen aus, die beispielsweise durch Mikrofiltration von unlöslichen Begleitstoffen befreit werden. Die Mikrofiltration wird dabei vorzugsweise als Querstrom-Mikrofiltration unter Verwendung poröser Rohre mit Mikroporen größer 0,1 µm, Fließgeschwindigkeiten der Konzentratlösung von mehr als 2 m/s und einem Druckunterschied zur Permeatseite von unter 5 bar durchgeführt, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 200 032 beschrieben. Anschließend wird das Mikrofiltrationspermeat vorzugsweise durch Ultrafiltration, gegebenenfalls mit anschließender Vakuum-eindampfung, aufkonzentriert. Die Aufkonzentration kann dabei, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 92/11347 beschrieben, so geführt werden, daß man nur zu relativ niedrigen Gehalten an Trockensubstanz von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% gelangt. Das Konzentrat wird einem zweckmäßigerweise zuvor hergestellten trockenen, pulverförmigen bis körnigen Gemisch der oben beschriebenen Zuschlagstoffe zudosiert. Der Wassergehalt der Mischung sollte so gewählt werden, daß sie sich bei der Bearbeitung mit Rühr- und Schlagwerkzeugen in körnige, bei Raumtemperatur nicht klebende Partikel überführen und bei Anwendung höherer Drücke plastisch verformen und extrudieren läßt. Das rieselfähige Vorgemisch wird im Prinzip bekannter Weise anschließend in einem Knetter sowie einem angeschlossenen Extruder zu einer plastischen, möglichst homogenen Masse verarbeitet, wobei als Folge der mechanischen Bearbeitung sich die Masse auf Temperaturen zwischen 40°C und 60°C, insbesondere 45°C bis 55°C erwärmen kann. Das den Extruder verlassende Gut wird durch eine Lochscheibe mit nachfolgendem Abschlagmesser geführt und dadurch zu zylinderförmigen Partikeln definierter Größe zerkleinert. Zweck-

...

- 10 -

mäßigerweise beträgt der Durchmesser der Bohrungen in der Lochscheibe 0,7 mm bis 1,2 mm, vorzugsweise 0,8 mm bis 1,0 mm. Die in dieser Form vorliegenden Partikel können anschließend getrocknet und mit dem Überzugssystem gemäß der Erfindung umhüllt werden. Es hat sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, die den Extruder und Zerkacker verlassenden zylindrischen Partikel vor dem Umhüllen zu sphäronisieren, das heißt sie in geeigneten Vorrichtungen abzurunden und zu entgraten. Man verwendet hierzu eine Vorrichtung, die aus einem zylindrischen Behälter mit stationären, festen Seitenwänden und einer bodenseitig drehbar gelagerten Reibplatte bestehen. Vorrichtungen dieser Art sind unter der Warenbezeichnung Marumerizer(R) in der Technik verbreitet und beispielsweise in den deutschen Auslegeschriften DE 21 37 042 und DE 21 37 043 beschrieben. Anschließend können eventuell auftretende staubförmige Anteile mit einer Korngröße unter 0,1 mm, insbesondere unter 0,4 mm sowie eventuelle Grobanteile mit einer Korngröße über 2 mm, insbesondere über 1,6 mm durch Sieben oder Windsichten entfernt und gegebenenfalls in den Herstellungsprozess zurückgeführt werden. Nach der Sphäronisierung werden die Kügelchen kontinuierlich oder chargenweise, vorzugsweise unter Verwendung einer Wirbelschichttrockenanlage, bei Zulufttemperaturen von vorzugsweise 35 °C bis 50 °C und insbesondere bei einer Produkttemperatur von nicht über 42 °C bis zum gewünschten Restfeuchtegehalt von beispielsweise 4 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Granulat, getrocknet.

Nach oder vorzugsweise während der Trocknung wird das Überzugssystem gemäß der Erfindung als äußere Umhüllung aufgebracht. In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens wird das Überzugssystem als wäßrige Dispersion, die vorzugsweise 50 Gew.-% bis 70 Gew.-% Wasser und 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% des Überzugssystems enthält, wobei im Überzugssystem insbesondere 1 Gew.-% bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Überzugssystem, Dispergiermittel für das Pigment enthalten ist, in die Wirbelschicht aus Extrudat eingebracht. Das über die wäßrige Dispersion zugeführte Wasser wird bei der gleichzeitig vorgenommenen oder einer anschließend erneut erforderlichen Trocknung wieder entfernt. In einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens wird das Überzugssystem, gegebenenfalls unter Kühlung, als erwärmte, bei einer Temperatur von 5 °C bis 45 °C über dem Schmelzpunkt der Alkoholkomponente

...

- 11 -

vorliegende Flüssigkeit auf das Extrudat aufgebracht. Außerdem ist eine Kombination dieser Vorgehensweisen, die darin besteht, einen Teil des Überzugssystems in Form einer wäßrigen Dispersion und einen zweiten Teil als Schmelze aufzubringen, möglich. Vorzugsweise bringt man, bezogen auf fertiges Granulat, 6 Gew.-% bis 15 Gew.-% des Überzugssystems als äußere Umhüllungsschicht auf das enzymhaltige Extrudat auf.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Enzymzubereitung besteht aus weitgehend abgerundeten, gleichmäßig umhüllten und staubfreien Partikeln, die in der Regel ein Schüttgewicht von etwa 500 bis 900 Gramm pro Liter, insbesondere 650 bis 880 Gramm pro Liter aufweisen. Die erfindungsgemäßen Granulate zeichnen sich durch eine sehr hohe Lagerstabilität, insbesondere bei Temperaturen über Raumtemperatur und hoher Luftfeuchtigkeit, sowie ein rasches Lösungsverhalten in der Waschflotte aus. Vorzugsweise setzen die erfindungsgemäßen Granulate 100 % ihrer Enzymaktivität innerhalb von 3 Minuten, insbesondere innerhalb von 90 Sekunden bis 2 Minuten, in Wasser bei 25 °C frei.

Das erfindungsgemäße oder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Enzymgranulat wird vorzugsweise zur Herstellung fester, insbesondere teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel verwendet, die durch einfaches Vermischen der Enzymgranulate mit in derartigen Mitteln üblichen weiteren Pulverkomponenten erhalten werden können. Für die Einarbeitung in teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel weist das Enzymgranulat vorzugsweise mittlere Korngrößen im Bereich von 0,8 mm bis 1,2 mm auf. Die erfindungsgemäßen Granulate enthalten vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, insbesondere höchstens 1,4 Gew.-% an Partikeln mit Korngrößen außerhalb des Bereichs von 0,4 mm bis 1,6 mm.

...

## Beispiele

### Beispiel 1

Ein nach der Fermentation gewonnener Erntebrei, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 91/2792 beschrieben, mit 75 000 Proteaseeinheiten pro g (PE/g) wurde nach der Entfernung der Fermentationsrückstände durch Dekantieren und Mikrofiltration in einer Ultrafiltrationsanlage aufkonzentriert. Nach der weiteren Aufkonzentrierung mittels Vakuum Eindampfung enthielt die wäßrige Enzymsuspension 700 000 PE/g. Dieses Proteasekonzentrat wurde mit Zuschlagstoffen (3,5 Gew.-% Saccharose, 4,5 Gew.-% Cellulose, 3 Gew.-% Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgrad 0,65-0,75, 19 Gew.-% Weizenmehl, 35 Gew.-% Maisstärke und 3 Gew.-% Polyethylenglykol, jeweils bezogen auf entstehendes Gemisch) vermischt, homogenisiert und anschließend in einem Extruder mit Schneidevorrichtung in Granulate überführt. Der Lochdurchmesser der Lochplatte des Extruders betrug 0,9 mm. Das Verhältnis von Länge zu Dicke des Granulatkorns lag bei 1. Nach der Verrundung und Trocknung der Granulate wurden die Partikel mit Teilchengröße kleiner 0,4 mm und größer 1,6 mm abgesiebt. Die Kornfraktion zwischen 0,4 mm und 1,6 mm wurde in einem Wirbelschicht-Sprühgranulator des Typs STREA-1 der Fa. Aeromatic in der Wirbelschicht gecoated. Während des Coatens wurden folgende Betriebsparameter eingestellt:

Zulufttemperatur:	47 °C
Produkttemperatur:	36 °C
Ablufttemperatur:	33 °C
Luftmenge:	90 m <sup>3</sup> /h
Durchsatzrate an Coatingssuspension:	8 g/min

Die Coatingssuspension bestand aus:

Titandioxid	17 %
technischem Stearylalkohol	19 %
Eumulgin(R) RT 40a)	3 %
Wasser	61 %

- 13 -

a) 40-fach ethoxyliertes Ricinusöl, Hersteller Henkel KGaA

Der Stearylalkohol besaß die folgende C-Kettenverteilung: C<sub>16</sub> 0 - 5 %, C<sub>18</sub> 95 - 100 %, C<sub>20</sub> 0 - 2 %, eine Hydroxylzahl von 203 - 210 und einen Erstarrungsbereich von 55 - 57,5 °C.

Zur Herstellung der Coatingsuspension wurde das Wasser auf ca. 70 °C temperiert und mit dem flüssigen Emulgator vermischt. Der in fester Form vorliegende Stearylalkohol wurde in die Wasser/Emulgator-Lösung eingerührt und dabei aufgeschmolzen. Nach Zugabe des Titandioxids lag eine homogene Emulsion vor, in der das Titandioxidpigment gleichmäßig ohne Agglomeratbildung verteilt war. Diese Coatingsuspension wurde bei den oben angegebenen Betriebsparametern auf das Enzymextrudat aufgesprüht. Das Wasser der Coatingsuspension verdampfte und wurde mit der Abluft ausgetragen. Nach Aufsprühen von etwa 285 g Coatingsuspension pro kg Enzymgranulat waren die Extrudate gleichmäßig mit einer weißen Farb- und Schutzschicht umhüllt. Der Fettalkohol bildete auf der Granulatoberfläche einen gleichmäßigen, unporösen Film aus.

Zur Bestimmung des Staubabriebes wurden 60 g Granulat in eine Wirbelschicht gegeben. Die Abluft der Wirbelschicht strömte durch einen Filter. Die nach 40 Minuten Verweilzeit des Enzymgranulats unter diesen Bedingungen aufgefangene Staubmenge entspricht der Staubabriebmenge. Im vorliegenden Fall war der Staubabrieb mit  $\leq 0,04$  Gew.-% vernachlässigbar gering.

#### Beispiel 2:

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet. Allerdings wurden nur 150 g Coatingsuspension pro kg Enzymgranulat aufgesprüht. Die endgültige weiße Farbgebung erfolgte in einem zweiten Coatingschritt. Das vorgefärbte Enzymgranulat wurde in einem Rotorgranulator des Typs GPCG-5 der Fa. Glatt mit einer zweiten Coatingschicht überzogen. In der zweiten Coatingstufe wurde statt mit einer wäßrigen Coatingsuspension mit einer Schmelze gearbeitet. Die Coatingschmelze hatte die gleichen Inhaltsstoffe wie die wäßrige Pigmentsuspension gemäß Beispiel 1 mit Ausnahme des Wassers. Der Stearylalkohol wurde aufgeschmolzen und mit Emulgator und Titandioxid unter Rühren

...

- 14 -

vermischt. 8 Gew.-%, bezogen auf entstehendes Enzymgranulat, der Schmelze wurden in dieser zweiten Coatingstufe mit 100 °C auf das vorgecoatete Enzymgranulat unter folgenden Betriebsbedingungen aufgesprüht:

Zulufttemperatur:	44 °C
Produkttemperatur:	41 °C
Ablufttemperatur:	41 °C
Luftmenge:	75 m <sup>3</sup> /h
Durchsatzrate an Coatingschmelze:	12 g/min.

Das in 2 Stufen gecoatete Produkt hatte einen höheren Weißgrad bei der gleichen Menge an Titandioxid wie im einstufigen Verfahren gemäß Beispiel 1. Der Staubabrieb war vergleichbar gering. Das Produkt ist wie das Enzymgranulat gemäß Beispiel 1 nahezu geruchsneutral.

#### Beispiele 3 und 4:

Es wurde wie in den Beispielen 1 beziehungsweise 2 gearbeitet. Allerdings wurde in der Coatingschmelze statt des flüssigen ethoxylierten Ricinusöls ein festes Fettalkoholethoxylat (Lutensol(R) AT 80, Hersteller BASF) mit folgenden Kenndaten verwendet:

Ethoxylierungsgrad:	80
Trübungspunkt:	100 °C
Molare Masse:	3780
Tropfpunkt:	56 °C
Erstarrungspunkt:	42 °C
Viskosität bei 60°C:	400 mPas
Hydroxylzahl:	14
HLB-Wert:	18,5.

Die Eigenschaften der so hergestellten Enzymgranulate unterschieden sich nicht signifikant von denen gemäß Beispiel 1 beziehungsweise 2.

...



**Patentansprüche**

1. Für die Einarbeitung in Wasch- oder Reinigungsmittel geeignetes Enzymgranulat, enthaltend Enzym und anorganisches und/oder organisches Trägermaterial und eine gleichmäßige äußere pigmenthaltige Umhüllungsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Umhüllungsschicht aus einem Überzugssystem besteht, welches 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% feinteiliges anorganisches Pigment, 45 Gew.-% bis 60 Gew.-% eines Alkohols oder Alkoholgemisches mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 45 °C bis 65 °C, bis zu 15 Gew.-% Emulgator für den Alkohol, bis zu 5 Gew.-% Dispergiermittel für das Pigment und bis zu 3 Gew.-% Wasser enthält.
2. Enzymgranulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Emulgator für den Alkohol und/oder 0,2 Gew.-% bis 3 Gew.-% Dispergiermittel für das Pigment enthält.
3. Enzymgranulat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllungsschicht als anorganisches Pigment Titandioxid, Zinkoxid, Kreide und/oder Calciumcarbonat enthält.
4. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol in der Umhüllungsschicht ein primärer linearer Alkohol mit 14 bis 22 C-Atomen oder ein Gemisch aus diesen ist.
5. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Emulgator für den Alkohol ein mit durchschnittlich 25 bis 50, insbesondere 30 bis 45 Molequivalenten Ethylenoxid veretherter primärer linearer gesättigter oder ungesättigter Alkohol mit 14 bis 22 C-Atomen, eine ethoxylierte Fettsäure, wobei der Ethoxylierungsgrad insbesondere 3 bis 9 beträgt, ein ethoxyliertes Fettsäureamid, wobei der Ethoxylierungsgrad insbesondere 4 bis 11 beträgt, ein Ethoxylierungsprodukt von Hydroxyfettsäureestern mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkoholteil des Esters, wobei der Ethoxylierungsgrad vorzugsweise 5 bis 80 beträgt, oder ein Gemisch aus diesen ist.

...

- 16 -

6. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es eine mittlere Korngröße von 0,8 mm bis 1,2 mm aufweist und weniger als 2 Gew.-%, insbesondere höchstens 1,4 Gew.-% an Partikeln mit Korngrößen außerhalb des Bereichs von 0,4 mm bis 1,6 mm enthält.
7. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es Protease, Amylase, Lipase und/oder Cellulase enthält.
8. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es Protease mit einer Aktivität von 150 000 PE bis 350 000 PE, insbesondere 160 000 PE bis 300 000 PE, pro Gramm Enzymgranulat enthält.
9. Verfahren zur Herstellung eines für die Einarbeitung in Wasch- oder Reinigungsmittel geeigneten Enzymgranulates durch Extrudieren eines durch Vermischen einer aufkonzentrierten Fermentationsbrühe mit anorganischem und/oder organischem Trägermaterial als Zuschlagstoff entstandenen Enzym-Vorgemischs, gegebenenfalls Sphäronisierung des Extrudats in einem Rondiergerät, Trocknung und Aufbringen einer äußeren Umhüllungsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer Wirbelschicht aus Extrudat eine äußere Umhüllungsschicht eines Überzugssystems aus 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% feinteiligem anorganischem Pigment, 45 Gew.-% bis 60 Gew.-% Alkohol mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 45 °C bis 65 °C, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Emulgator für den Alkohol und bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 3 Gew.-% Dispergiermittel für das Pigment aufbringt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man, bezogen auf fertiges Granulat, 6 Gew.-% bis 15 Gew.-% des Überzugssystems als äußere Umhüllungsschicht auf das enzymhaltige Extrudat aufbringt.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umhüllungsschicht als wäßrige Dispersion ihrer Bestandteile auf das enzymhaltige Extrudat aufbringt und gleichzeitig und/oder anschließend das Wasser durch Trocknen bei einer Temperatur, die das Enzymgranulat auf nicht über 42 °C erwärmt, entfernt.

...

- 17 -

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dispersion einsetzt, die 50 Gew.-% bis 70 Gew.-% Wasser und 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% des Überzugssystems enthält, wobei im Überzugssystem 1 Gew.-% bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Überzugssystem, Dispergiermittel für das Pigment enthalten ist.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man das Überzugssystem als Flüssigkeit, die bei einer Temperatur von 5 °C bis 45 °C über dem Schmelzpunkt der Alkoholkomponente vorliegt, auf das Extrudat aufbringt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Sphäronisierung des Extrudats das Granulat bei Temperaturen von 35 °C bis 50 °C auf einen Wassergehalt von 4 Gew.-% bis 10 Gew.-% trocknet.
15. Verwendung eines Enzymgranulats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung fester, insbesondere teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel.

...

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP 94/02079

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C11D3/386 C11D17/00 C12N9/98

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D C12N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,91 06638 (GENENCOR INTERNATIONAL) 16 May 1991 see examples 1,6 ---	1,3,4,7, 8,15
A	EP,A,0 206 418 (PROCTER & GAMBLE) 30 December 1986 see page 11; examples 1,2 ---	1,9,15
A	WO,A,90 09428 (NOVO-NORDISK) 23 August 1990 see page 3; examples ---	1,9,15
A	WO,A,93 07260 (GENENCOR INTERNATIONAL) 15 April 1993 cited in the application see examples ---	1,15
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 November 1994

Date of mailing of the international search report

6 Nov 1994

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pfannenstein, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 94/02079

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,92 11347 (HENKEL) 9 July 1992 cited in the application siehe Seiten 7, 10 -----	1,9-11, 15

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No  
**PCT/EP 94/02079**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9106638	16-05-91	AU-A- 6719090	31-05-91
EP-A-0206418	30-12-86	AU-B- 585031	08-06-89
		AU-A- 5932286	08-01-87
		DE-A- 3682443	19-12-91
		JP-A- 62079296	11-04-87
		US-A- 4767557	30-08-88
WO-A-9009428	23-08-90	EP-A, B 0458845	04-12-91
		JP-T- 4503369	18-06-92
WO-A-9307260	15-04-93	EP-A- 0620848	26-10-94
		FI-A- 941645	08-04-94
WO-A-9211347	09-07-92	DE-A- 4041752	25-06-92
		EP-A- 0564476	13-10-93

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internation Aktenzeichen  
PCT/EP 94/02079A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C11D3/386 C11D17/00 C12N9/98

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 6 C11D C12N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,91 06638 (GENENCOR INTERNATIONAL) 16. Mai 1991 siehe Beispiele 1,6 ---	1,3,4,7, 8,15
A	EP,A,0 206 418 (PROCTER & GAMBLE) 30. Dezember 1986 siehe Seite 11; Beispiele 1,2 ---	1,9,15
A	WO,A,90 09428 (NOVO-NORDISK) 23. August 1990 siehe Seite 3; Beispiele ---	1,9,15
A	WO,A,93 07260 (GENENCOR INTERNATIONAL) 15. April 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiele ---	1,15
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Demonstration, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. November 1994

Abschließungsdatum des internationalen Recherchenberichts

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pfannenstein, H

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International Aktenzeichen  
PCT/EP 94/02079

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,92 11347 (HENKEL) 9. Juli 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Seiten 7, 10 -----	1,9-11, 15



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 94/02079

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9106638	16-05-91	AU-A- 6719090	31-05-91
EP-A-0206418	30-12-86	AU-B- 585031	08-06-89
		AU-A- 5932286	08-01-87
		DE-A- 3682443	19-12-91
		JP-A- 62079296	11-04-87
		US-A- 4767557	30-08-88
WO-A-9009428	23-08-90	EP-A, B 0458845	04-12-91
		JP-T- 4503369	18-06-92
WO-A-9307260	15-04-93	EP-A- 0620848	26-10-94
		FI-A- 941645	08-04-94
WO-A-9211347	09-07-92	DE-A- 4041752	25-06-92
		EP-A- 0564476	13-10-93

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**A coated enzyme preparation for detergents and  
cleaning formulations**

This invention relates to enzyme granules, to a process for their production and to their use in solid detergents and cleaning formulations.

Enzymes, especially proteases, are widely used in detergents, washing aids and cleaning products. Normally, the enzymes are not used as concentrates, but rather in the form of mixtures with a diluent/carrier material. If enzyme preparations of this type are added to conventional detergents, a considerable reduction in enzyme activity can occur during storage, especially if bleaching-active compounds are present. Application of the enzymes to carrier salts and simultaneous granulation in accordance with DE-OS 16 17 190 or by adhesion using nonionic surfactants in accordance with DE-OS 16 17 118 or aqueous solutions of cellulose ethers in accordance with DE-OS 17 87 568 does not lead to a significant improvement in storage stability because the sensitive enzymes are generally situated on the surface of the carrier in mixtures of the type in question. Although the stability of the enzymes in storage can be significantly increased by coating the enzymes with or encapsulating them in the carrier material and converting them into the required particle form by extrusion, pressing and marumerizing, as described for example in DE-PS 16 17 232, in DE-OS 20 32 768 and in DE-ASS 21 37 042 and 21 37 043, corresponding enzyme preparations have poor solubility properties. The undissolved particles can become caught up in and thus soil the washing or pass into the wastewater without being used. Although the encapsulating compositions known from DE-OS 18 03 099, which consist of a mixture of solid acids or acidic salts and

**THIS PAGE BLANK** (USFIC)

carbonates or bicarbonates and which disintegrate on addition of water, improve the solubility of the enzyme preparations, they are extremely sensitive to moisture and, accordingly, require additional protective measures.

EP 168 526 describes enzyme granules which contain water-swellaable starch, zeolite and a water-soluble granulation aid. This document proposes a production process for such formulations which essentially comprises concentrating a fermenter solution freed from insoluble constituents, introducing the additives mentioned, granulating the resulting mixture and optionally coating the granules with film-forming polymers and dyes. The process using the additive mixture proposed therein is advantageously carried out with fermentation solutions which have been concentrated to a relatively high dry matter content, for example of 55% by weight. In addition, the granules thus produced have such a high dissolving or disintegration rate under washing conditions that some of them even disintegrate relatively quickly during storage and the enzymes are deactivated.

International patent application WO 92/11347 describes enzyme granules for use in granular detergents and cleaning compositions which contain 2% by weight to 20% by weight of enzyme, 10% by weight to 50% by weight of swellaable starch, 5% by weight to 50% by weight of water-soluble organic polymer as granulation aid, 10% by weight to 35% by weight of cereal flour and 3% by weight to 12% by weight of water. These additives enable the enzyme to be processed without significant losses of activity.

International patent application WO 93/07263 describes enzyme-containing granules consisting of a water-soluble or water-dispersible core coated with a vinyl polymer to which a layer of enzyme and vinyl polymer is applied, the granules being externally coated with vinyl

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

polymer. The outer coating may also contain pigments. Unfortunately, the multilayer structure of these enzyme granules makes them relatively difficult to produce.

International patent application WO 93/07260 describes various coating materials for dust-free enzyme granules which are produced by spraying of a fermentation broth onto a hydratable carrier material. Fatty acid esters, alkoxylated alcohols, polyvinyl alcohol, polyethylene glycol, sugar and starch inter alia are mentioned as suitable. There is no reference whatever to the coating system which has now been found to be particularly suitable and simple to process.

The coating compositions used in the cited documents for the outermost coating layer are normally applied to the enzyme granules in the form of an aqueous dispersion in a fluidized bed dryer. The surface of the granules at least is in danger of being destroyed through dust abrasion in the fluidized bed, leading to an increased percentage of extremely fine-particle material in the enzyme granules which cannot be used for incorporation in conventional particulate detergents or cleaning products because it is not uniformly distributed in the mixture formed. Accordingly, every effort is made to keep the percentage of fines in the enzyme granules as small as possible to ensure that as little as possible has to be removed by sieving or air separation.

Accordingly, the problem addressed by the present invention was to provide a coating system which, when uniformly applied to enzyme-containing granules, would counteract surface destruction of the granules, would increase the stability of the enzyme in storage by forming a protective coating around the granules as a whole, would enable any intrinsic color of the uncoated enzyme granules to be masked and would eliminate any troublesome odor of the uncoated granules, probably by

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



preventing diffusion of the substances responsible to the surface of the enzyme granules.

The present invention relates to enzyme granules suitable for incorporation in detergents or cleaning compositions, more particularly particulate detergents or cleaning compositions, containing enzyme and inorganic and/or organic carrier material and a uniform outer pigment-containing coating layer, characterized in that the outer coating layer consists of a coating system containing 30 to 50% by weight of fine-particle inorganic pigment, 45 to 60% by weight of an alcohol solid at room temperature with a melting point in the range from 45°C to 65°C, up to 15% by weight and, more particularly, from 5% by weight to 15% by weight of an emulsifier for the alcohol, up to 5% by weight and, more particularly, from 0.2% by weight to 3% by weight of dispersant for the pigment and up to 3% by weight of water.

The present invention also relates to a process for the production of enzyme granules with an average particle size of 0.8 mm to 1.2 mm suitable for incorporation in particulate detergents or cleaning compositions by extruding an enzyme compound formed by mixing of a concentrated fermentation broth optionally freed from insoluble constituents beforehand by microfiltration with inorganic and/or organic carrier material as additive, optionally spheronizing the extrudate in a spheronizer, drying and applying an outer coating layer, an outer coating layer of a coating system of 30% by weight to 50% by weight of fine-particle inorganic pigment, 45% by weight to 60% by weight of alcohol with a melting point of 45°C to 65°C, up to 15% by weight and, more particularly, 5% by weight to 15% by weight of emulsifier for the alcohol and up to 5% by weight and, more particularly, 0.2% by weight to 3% by weight of dispersant for the pigment being applied in a fluidized bed of extrudate.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

The alcohol component of the coating system is preferably a primary linear alcohol containing 14 to 22 carbon atoms or a mixture thereof. The alcohols mentioned include, in particular, myristyl alcohol, cetyl alcohol, stearyl alcohol, arachidyl alcohol, behenyl alcohol and mono- to tri-unsaturated alcohols of corresponding chain length, the above-mentioned alcohol component of the coating system having to have a melting point of 45°C to 65°C and, more particularly, in the range from 50°C to 60°C, the term melting point in this context being understood to be the temperature at which 100% of the alcohol component is present in liquid form on heating. Where alcohol mixtures are used, mixtures containing small amounts, normally below 15% by weight, based on the alcohol mixture, of components liquid at room temperature may also be used providing the alcohol mixture as a whole appears solid at room temperature and has a solidification point in the range from 45°C to 65°C and more particularly in the range from 50°C to 60°C. The solidification point is the temperature at which material heated to a temperature above the melting point solidifies on cooling. It can be determined with a rotating thermometer by the method according to DIN ISO 2207.

Suitable emulsifiers for the alcohol component are substances which are capable of emulsifying the alcohol component in water so that a mixture sprayable at temperatures of up to 95°C is formed and/or which enable the coating system to be converted into a uniform melt sprayable at temperatures of up to 120°C. A criterion in this regard is that liquids with viscosities of up to about 10,000 cPs can generally be sprayed without difficulty by means of suitable equipment at the temperatures mentioned and applied to enzyme granules. Emulsifiers for the alcohol component of the coating system include, for

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

example, the ethoxylation products of the alcohols mentioned, their reaction products with on average 25 to 80 mole equivalents and, more particularly, 30 to 45 mole equivalents of ethylene oxide being preferred. If the coating system is applied to the enzyme granules in the form of an aqueous dispersion, compounds with degrees of ethoxylation of 25 to 50, i.e. reaction products of 25 to 50 mole equivalents of ethylene oxide, are preferred among the compounds mentioned. Alternatively or in addition to the alcohol ethoxylates, ethoxylated fatty acids with a degree of ethoxylation of preferably 3 to 9, ethoxylated fatty acid amides with a degree of ethoxylation of preferably 4 to 11 and/or ethoxylation products of hydroxyfatty acids containing 1 to 6 carbon atoms in the alcohol part of the ester, for example ricinoleic acid glyceride, the degree of ethoxylation preferably being 5 to 80 and, more preferably, 20 to 40, may also be used as the emulsifier component in the coating system. The fatty acid component of the substances mentioned preferably contains 12 to 22 carbon atoms. If desired, the ethoxy groups in the emulsifiers mentioned may be at least partly replaced by propoxy groups.

The inorganic pigments with which any troublesome colors of the enzyme granules can be masked include, for example, calcium carbonate, titanium dioxide, which may be present in the rutile or anatase crystal modification, zinc oxide, zinc sulfide, white lead (basic lead carbonate), barium sulfate, aluminium hydroxide, antimony oxide, lithopone (zinc sulfide/barium sulfate), kaolin, chalk and/or mica. These pigments are present in such fine-particle form that they may be dispersed in a melt of the other components of the coating system or in water. The average particle size of such pigments is normally in the range from 0.004  $\mu\text{m}$  to 50  $\mu\text{m}$ . Particularly in cases where the pigment or rather the coating

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

system as a whole is to be used in the form of an aqueous dispersion, this dispersion preferably contains dispersants for the pigment. Such dispersants may be inorganic, for example aluminium oxide or silicon oxide, which may also serve as pigments, or organic, for example diethylene glycol or dipropylene glycol. Pigments surface-modified with dispersants may also be used. Titanium dioxide pigment, more particularly in the rutile form, surface-modified with Al, Si, Zr or polyol compounds, of the type marketed for example as Kronos® 2132 (Kronos-Titan) or Hombitan® R 522 (Sachtleben Chemie GmbH), is preferably used. The Tiona® RLL, AG and VC types available from Solvay and the Bayertitan® RD, R-KB and AZ types available from Bayer AG may also be used.

Suitable enzymes are, above all, the proteases, lipases, amylases and/or cellulases obtained from microorganisms, such as bacteria or fungi, proteases produced from bacillus species and mixtures thereof with amylases being preferred. They are obtained in known manner by fermentation processes from suitable microorganisms which are described, for example, in DE-OSS 19 40 488, 20 44 161, 22 01 803 and 21 21 397, in US-PSS 3,632,957 and 4,264,738 and in European patent application EP 006 638. The process according to the invention may be used with particular advantage for the formulation of highly active proteases, which are known for example from International patent application WO 91/2792, because their stable incorporation in detergents often presents problems and because the formation of unwanted enzyme dusts is avoided in accordance with the invention. Enzymes are present in the granules according to the invention in quantities of preferably 4% by weight to 20% by weight. If the enzyme granules according to the invention are a protease-containing formulation, the protease activity is preferably 150,000 protease units (PU, as determined by the

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



method described in Tenside 7 (1970), 125) to 350,000 PU and, more particularly, 160,000 PU to 300,000 PU per gram of enzyme granules.

In principle, suitable carrier materials for the enzyme are any organic or inorganic powders which do not destroy or deactivate the enzymes to be granulated at all, or only negligibly, and which are stable under the granulation conditions. Substances such as these include, for example, starch, cereal flour, cellulose powder, alkali metal aluminosilicate, more particularly zeolite, layer silicate, for example bentonite or smectite, and water-soluble inorganic or organic salts, for example alkali metal chloride, alkali metal sulfate, alkali metal carbonate or alkali metal acetate, sodium or potassium being the preferred alkali metals. A mixture of carrier materials consisting of water-swellaable starch, cereal flour and, optionally cellulose powder and alkali metal carbonate is preferably used.

The water-swellaable starch is preferably a corn starch, rice starch, potato starch or a mixture thereof, corn starch being particularly preferred. Swellaable starch is present in the enzyme granules according to the invention in quantities of, preferably, 20% by weight to 50% by weight and, more preferably, 25% by weight to 45% by weight. The sum total of the quantities of swellaable starch and flour is preferably not more than 80% by weight and, more particularly, from 32% by weight to 65% by weight.

The cereal flour is a product obtainable in particular from wheat, rye, barley or oats or a mixture of such flours, whole-grain flours being preferred. A whole-grain flour is understood to be a flour which has not been fully ground and which has been produced from or consists at least predominantly of whole unshelled grains, the rest consisting of fully ground flour or

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

starch. Commercial wheat flours, such as type 440 or type 550, are preferably used. Ground products of the cereals leading to the swellable starches mentioned above may also be used providing it is ensured that the flours have been produced from whole grains. It is known that the flour component of the additive mixture provides for a significant reduction in the odor of the enzyme preparation which exceeds by far the reduction in odor produced by the incorporation of equal quantities of corresponding starch types. Corresponding cereal flour is present in the enzyme granules according to the invention in quantities of, preferably, 10% by weight to 35% by weight and, more preferably, 15% by weight to 25% by weight.

The enzyme granules according to the invention preferably contain 1% by weight to 50% by weight and preferably 5% by weight to 25% by weight, based on the granules as a whole, of a granulation aid containing alkali metal carboxymethyl cellulose with degrees of substitution of 0.5 to 1 and polyethylene glycol and/or alkyl polyethoxylate as a further component of the carrier material. This granulation aid preferably contains - based on the final enzyme granules - 0.5% by weight to 5% by weight of alkali metal carboxymethyl cellulose with degrees of substitution of 0.5 to 1 and up to 3% by weight of polyethylene glycol and/or alkyl polyethoxylate. In a particularly preferred embodiment, at least 0.5% by weight and, more particularly, 0.8% by weight to 2% by weight of polyethylene glycol with an average molecular weight below 1,000 and/or alkyl polyethoxylate containing at least 30 ethoxy groups is present where the granulation aid contains more than 2% by weight of alkali metal carboxymethyl cellulose. Carboxymethyl cellulose with higher degrees of substitution, i.e. with degrees of substitution of up to 3, is

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

preferably not present in the granulation aid.

Other cellulose or starch ethers, such as carboxymethyl starch, methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose and corresponding cellulose mixed ethers, gelatine, casein, tragacanth, maltodextrose, sucrose, invert sugar, glucose sirup or other water-soluble or readily water-dispersible oligomers or polymers of natural or synthetic origin, may optionally be used as additional components of the granulation aid. Useful synthetic water-soluble polymers are polyacrylates, polymethacrylates, copolymers of acrylic acid with maleic acid or compounds containing vinyl groups, also polyvinyl alcohol, partly hydrolyzed polyvinyl acetate and polyvinyl pyrrolidone. If the compounds mentioned above are compounds containing free carboxyl groups, they are normally present in the form of their alkali metal salts, more particularly their sodium salts. These additional granulation aids may be present in the enzyme granules according to the invention in quantities of up to 10% by weight and, more particularly, in quantities of 0.5% by weight to 8% by weight. Although polyethylene glycols of relatively high molecular weight, i.e. those with an average molecular weight above 1,000, may be used as synthetic water-soluble polymers with a dust-binding effect, they do give rise to an unwanted increase in the necessary dissolving time of the granules so that these substances are preferably absent altogether from the enzyme granules according to the invention.

The enzyme granules according to the invention are preferably produced from fermenter broths which are freed from insoluble impurities, for example by microfiltration. The microfiltration is preferably carried out as crossflow microfiltration using porous tubes with micropores larger than 0.1  $\mu\text{m}$  in size, flow rates of the concentrate solution of more than 2 m/s and a pressure

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

difference to the permeate side of less than 5 bar, as described for example in European patent application EP 200 032. The microfiltration permeate is then concentrated, preferably by ultrafiltration optionally followed by vacuum evaporation. The concentration process may be carried out as described in International patent application WO 92/11347 in such a way that only relatively low dry matter contents of, preferably, 5% by weight to 50% by weight and, more preferably, 10% by weight to 40% by weight are obtained. The concentrate is added to a dry, powder-form or granular mixture of the above-described additives best prepared in advance. The water content of the mixture should be selected so that it can be converted during compounding with stirring and beating tools into granular particles non-tacky at room temperature and can be plastically deformed and extruded under relatively high pressures. The free-flowing compound is then processed in basically known manner in a kneader and an adjoining extruder to form a plastic, substantially homogeneous paste which can undergo an increase in temperature to between 40 and 60°C and, more particularly, to between 45 and 55°C as a result of compounding. The material leaving the extruder is passed through a multiple bore die followed by a cutting blade so that it is reduced to cylindrical particles of predetermined size. The diameter of the bores in the multiple-bore die is best from 0.7 mm to 1.2 mm and preferably from 0.8 mm to 1.0 mm. The particles present in this form may then be dried and coated with the coating system according to the invention. However, it has been found to be of advantage to spheronize the cylindrical particles leaving the extruder and cutter before they are coated, i.e. to round them off and to "deflash" them in suitable machines. A machine consisting of a cylindrical container with stationary, fixed side walls and a friction plate

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



rotatably mounted on its base is used for this purpose. Machines of this type are marketed under the name of Marumerizer® and are described, for example, in DE-ASS 21 37 042 and 21 37 043. Any fines present with a particle size below 0.1 mm and, more particularly, below 0.4 mm and any coarse particles present with a particle size of more than 2 mm and, more particularly, more than 1.6 mm may then be removed by sieving or air separation and optionally returned to the production process. After spheronizing, the spherical particles are dried continuously or in batches, preferably in a fluidized bed dryer, at feed air temperatures of preferably 35°C to 50°C and, more particularly, at a product temperature of not more than 42°C to the required residual moisture content of, for example, 4% by weight to 10% by weight and, more particularly, 5% by weight to 8% by weight, based on the granules as a whole.

The coating system according to the invention is applied as an outer coating after or preferably during the drying process. In one embodiment of the production process according to the invention, the coating system is introduced into the fluidized bed of extrudate in the form of a dispersion preferably containing 50% by weight to 70% by weight of water and 30% by weight to 50% by weight of the coating system, the coating system containing in particular 1% by weight to 2.5% by weight, based on the coating system as a whole, of dispersant for the pigment. The water introduced through the aqueous dispersion is removed again during the simultaneous drying process or during a subsequent drying process. In another embodiment of the production process according to the invention, the coating system is applied to the extrudate, preferably with cooling, as a heated liquid present at a temperature of 5°C to 45°C above the melting point of the alcohol component. In addition, a combina-

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

tion of these procedures in which part of the coating system is applied in the form of an aqueous dispersion and a second part in the form of a melt is possible. 6% by weight to 15% by weight, based on the final granules, of the coating system is preferably applied to the enzyme-containing extrudate as an outer coating layer.

The enzyme preparation obtained by the process according to the invention consists of substantially rounded, uniformly coated and dust-free particles which generally have an apparent density of around 500 to 900 grams per liter and, more particularly, 650 to 880 grams per liter. The granules according to the invention are distinguished by very high stability in storage, more particularly at temperatures above room temperature and high air humidity, and by rapid solubility in the wash liquor. The enzyme granules according to the invention preferably release 100% of their enzyme activity in 3 minutes and, more particularly, in 90 seconds to 2 minutes in water with a temperature of 25°C.

The enzyme granules according to the invention or produced by the process according to the invention are preferably used for the production of solid and, in particular, particulate detergents or cleaning products which can be obtained simply by mixing the enzyme granules with other powder components typically present in detergents or cleaning compositions. For incorporation in particulate detergents, the enzyme granules preferably have particle sizes in the range from 0.8 mm to 1.2 mm. The granules according to the invention preferably contain less than 2% by weight and, more particularly, at most 1.4% by weight of particles with sizes outside the 0.4 mm to 1.6 mm range.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

### Examples

#### Example 1

A harvest pulp obtained after fermentation, as described in International patent application WO 91/2792, with an activity of 75,000 protease units per g (PU/g) was concentrated in an ultrafiltration unit after removal of the fermentation residues by decantation and micro-filtration. After further concentration by vacuum evaporation, the aqueous enzyme suspension contained 700,000 PU/g. This protease concentrate was mixed with additives (3.5% by weight of sucrose, 4.5% by weight of cellulose, 3% by weight of carboxymethyl cellulose with a degree of substitution of 0.65 to 0.75, 19% by weight of wheat flour, 35% by weight of corn starch and 3% by weight of polyethylene glycol, based on the mixture formed), homogenized and then converted into granules in an extruder with a cutting unit. The bore diameter of the multiple-bore extrusion die was 0.9 mm. The length-to-thickness ratio of the granules was 1. After rounding off and drying of the granules, the particles smaller than 0.4 mm in size and larger than 1.6 mm in size were removed by sieving. The 0.4 mm to 1.6 mm fraction was coated in a fluidized bed spray granulator of the Aeromatic STREA-1 type. The following operating parameters were established for the coating process:

feed air temperature:	47°C
product temperature:	36°C
waste air temperature:	33°C
air throughput:	90 m <sup>3</sup> /h
throughput rate of coating suspension:	8 g/min

The coating suspension consisted of:

titanium dioxide	17%
technical stearyl alcohol	19%
Eumulgin® RT 40 <sup>a)</sup>	3%

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

water

61%

- a) 40x ethoxylated castor oil, a product of Henkel KGaA.

The stearyl alcohol had the following C chain distribution:  $C_{16}$  0-5%,  $C_{18}$  95-100%,  $C_{20}$  0-2%, a hydroxyl value of 203 to 210 and a solidification range of 55 to 57.5°C.

To prepare the coating suspension, the water was heated to around 70°C and mixed with the liquid emulsifier. The stearyl alcohol present in solid form was stirred into the water/emulsifier solution and at the same time melted. After addition of the titanium dioxide, a homogeneous emulsion in which the titanium dioxide pigment was uniformly distributed without any agglomeration was present. This coating suspension was sprayed onto the enzyme extrudate under the operating parameters mentioned above. The water of the coating suspension evaporated and was removed with the waste air. After around 285 g of coating suspension per kg of enzyme granules had been sprayed on, the extrudates were uniformly coated with a white colored and protective layer. The fatty alcohol formed a uniform non-porous film on the surface of the granules.

To determine dust abrasion, 60 g of granules were introduced into a fluidized bed. The waste air of the fluidized bed flowed through a filter. The amount of dust collected after a residence time of the enzyme granules of 40 minutes under these conditions correspond to the dust abrasion. In the present case, the dust abrasion was negligible at  $\leq 0.04\%$  by weight.

#### Example 2

The procedure was as in Example 1, except that only 150 g of the coating suspension per kg of enzyme granules were sprayed on. The final white coloring was applied in

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



a second coating step. The precolored enzyme granules were coated with a second coating in a Glatt type GPCG-5 type rotor granulator. Instead of an aqueous coating suspension, a melt was used in the second coating stage. The coating melt had the same ingredients as the aqueous pigment suspension according to Example 1 except for the water. The stearyl alcohol was melted and was mixed while stirring with emulsifier and titanium dioxide. In this second coating stage carried out at 100°C, 8% by weight, based on the enzyme granules formed, of the melt was sprayed onto the precoated enzyme granules under the following operating conditions:

feed air temperature:	44°C
product temperature:	41°C
waste air temperature:	41°C
air throughput:	75 m <sup>3</sup> /h
throughput rate of coating melt:	12 g/min

The product coated in two stages had a higher degree of whiteness for the same quantity of titanium dioxide as in the single-stage process according to Example 1. The dust abrasion was comparably low. Like the enzyme granules of Example 1, the product has a substantially neutral odor.

#### Examples 3 and 4

The procedure was as described in Examples 1 and 2, except that the liquid ethoxylated castor oil in the coating melt was replaced by a solid fatty alcohol ethoxylate (Lutensol® AT 80, a product of BASF) with the following characteristic data:

degree of ethoxylation:	80
cloud point:	100°C
molecular weight:	3780
dropping point:	56°C

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

solidification point:	42°C
viscosity at 60°C:	400 mPas
hydroxyl value:	14
HLB value:	18.5

The properties of the enzyme granules thus produced did not differ significantly from those of the granules produced in accordance with Examples 1 and 2.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**CLAIMS**

1. Enzyme granules suitable for incorporation in detergents or cleaning compositions containing enzyme and inorganic and/or organic carrier material and a uniform outer pigment-containing coating layer, characterized in that the outer coating layer consists of a coating system containing 30 to 50% by weight of fine-particle inorganic pigment, 45 to 60% by weight of an alcohol or alcohol mixture with a melting point in the range from 45°C to 65°C, up to 15% by weight of an emulsifier for the alcohol, up to 5% by weight of dispersant for the pigment and up to 3% by weight of water.
2. Enzyme granules as claimed in claim 1, characterized in that they contain 5% by weight to 15% by weight of emulsifier for the alcohol and/or 0.2% by weight to 3% by weight of dispersant for the pigment.
3. Enzyme granules as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the coating layer contains titanium dioxide, zinc oxide, chalk and/or calcium carbonate as the inorganic pigment.
4. Enzyme granules as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the alcohol in the coating layer is a primary linear alcohol containing 14 to 22 carbon atoms or a mixture thereof.
5. Enzyme granules as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the emulsifier for the alcohol is a primary, linear, saturated or unsaturated C<sub>14-22</sub> alcohol etherified with on average 25 to 50 mole equivalents and, more particularly, with 30 to 45 mole equivalents of ethylene oxide, an ethoxylated fatty acid with a degree of ethoxylation of, in particular, 3 to 9, an ethoxylated fatty acid amide with a degree of ethoxylation of, in particular, 4 to 11, an ethoxylation product of hydroxy-fatty acid esters containing 1 to 6 carbon atoms in the alcohol part of the ester, the degree of ethoxylation

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

preferably being from 5 to 80, or a mixture thereof.

6. Enzyme granules as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that they have an average particle size of 0.8 mm to 1.2 mm and contain less than 2% by weight and, more particularly, at most 1.4% by weight of particles with sizes outside the 0.4 mm to 1.6 mm range.

7. Enzyme granules as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that they contain protease, amylase, lipase and/or cellulase.

8. Enzyme granules as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that they contain protease with an activity of 150,000 PU to 350,000 PU and, more particularly, 160,000 PU to 300,000 PU per gram of enzyme granules.

9. A process for the production of enzyme granules suitable for incorporation in detergents or cleaning compositions by extruding an enzyme compound formed by mixing of a concentrated fermentation broth with inorganic and/or organic carrier material as additive, optionally spheronizing the extrudate in a spheronizer, drying and applying an outer coating layer, characterized in that an outer coating layer of a coating system of 30% by weight to 50% by weight of fine-particle inorganic pigment, 45% by weight to 60% by weight of alcohol with a melting point of 45°C to 65°C, up to 15% by weight and, more particularly, 5% by weight to 15% by weight of emulsifier for the alcohol and up to 5% by weight and, more particularly, 0.2% by weight to 3% by weight of dispersant for the pigment is applied in a fluidized bed of extrudate.

10. A process as claimed in claim 9, characterized in that 6% by weight to 15% by weight, based on the final granules, of the coating system is applied to the enzyme-containing extrudate as an outer coating layer.

11. A process as claimed in claim 9 or 10, characterized

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



in that the coating layer is applied to the enzyme-containing extrudate as an aqueous dispersion of its constituents and the water is removed at the same time and/or subsequently by drying at a temperature which heats the enzyme granules to a temperature of not more than 42°C.

12. A process as claimed in claim 11, characterized in that a dispersion containing 50% by weight to 70% by weight of water and 30% by weight to 50% by weight of the coating system is used, the coating system containing 1% by weight to 2.5% by weight, based on the coating system as a whole, of dispersant for the pigment.

13. A process as claimed in any of claims 9 to 12, characterized in that the coating system is applied to the extrudate as a liquid which is present at a temperature of 5°C to 45°C above the melting point of the alcohol component.

14. A process as claimed in any of claims 9 to 13, characterized in that, after spheronizing of the extrudate, the granules are dried to a water content of 4% by weight to 10% by weight at temperatures of 35°C to 50°C.

15. The use of the enzyme granules claimed in any of claims 1 to 8 for the production of solid, more particularly particulate, detergents or cleaning compositions.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**